

Ammónia meghatározása arzenometrián

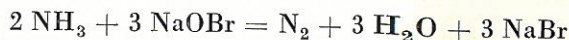
(Előzetes közlemény)

SZEKERES LÁSZLÓ és KELLNER ÁGNES

Agrártudományi Egyetem, Általános Kémiai Tanszék, Budapest

Az ammónium-sók ammónia tartalmának meghatározására többféle módszer ismeretes. Legjobban elterjedt az alkalimetriás módszer, bár ez az eljárás desztillációval egybekötött, s emiatt nehézkes.

Kolthoff és Laur [1] (valamint más szerzők is) gyors gyakorlati meghatározás céljaira jodometriás módszert javasoltak. E módszer az ammóniának NaOBr-tal való közismert [3] oxidálhatóságán alapszik a következő egyenlet értelmében.



A jodometriás ammónia meghatározásnál tehát az NH_3 -t (lúgos közegben) ismert mennyiségű, feleslegben alkalmazott brómmal elemi nitrogénné oxidáljuk és a visszamaradt brómot (KJ adagolás után) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -tal mérjük. Minthogy a NaOBr közismerten bomlékony vegyület, továbbá a Br_2 oldat titere is változókéony, az irodalomban több törekvést ismertetnek arra vonatkozóan, hogy a NaOBr-ot titerét nem változtató oldatból frissen állítsák elő. Így pl. Spitzer [4] $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ oldatból HCl-val brómot állított elő, majd az oldatot alkalizálva, formaldehid oxidációjára használta fel, s a feleslegben maradt NaOBr-ot jodometrián visszamérték.

Hasonló megfontolások alapján módosította Kolthoff és Laur [1] (és más szerzők) jodometriás módszerét Kőszegi és Salgó [2] akik KBrO_3 -ból frissen előállított NaOBr-tal oxidálták az ammóniát és az oxidálószer feleslegét jodometrián visszamérték.

Minthogy a jodometriás módszer — a szükséges KJ magas ára miatt — sorozat vizsgálatok céljaira rendkívül költséges, Kolthoff és Laur [1] eljárása szerint az ammónia meghatározásnál NaOBr-dal oxidáltunk, de az oxidálószer feleslegét arzenometrián [5] mértük vissza. (Az elemi bróm közvetlenül titrálható As_2O_3 mérőoldattal — HCl jelenlétében — KJ, vagy KJO_3 , ill. JCl és keményítő együttes indikálása mellett. Az As_2O_3 brómmal mennyilegesen As_2O_5 -dá oxidálható, s az As_2O_3 oldat első felesleges cseppje a JO_3 -ionokat ill. a JBr (JCl)-ot elemi jóddá redukálja. A reakció végpontját a jódkeményítő kék színe jelzi). Az oxidációhoz szükséges NaOBr-ot Spitzer eljárása szerint $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ -ből állítottuk elő a reakció elegyben.

Módszerünket a Kjeldahl roncsolatok NH_3 tartalmának meghatározására is jó eredménnyel alkalmaztuk. Jó eredménnyel vizsgáltuk továbbá arzenometrián a péti só NH_4 , illetve előzetes redukció után a péti só összes N tartalmát.

Az arzenometriás NH_3 meghatározásnál az alábbiak szerint járunk el:

2-300 ml-es brómozó lombikba bemérjük az ismeretlen ammónia tartalmú oldatot (kb. 3 mg ammóniának megfelelő mennyiséget) és 10 ml 0,1 n $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ oldatot adunk hozzá, mely KBr-ra nézve valamivel töményebb mint 0,1 n. Ezután

2 ml. 4 n HCl-el megsavanyítjuk az oldatot és a bróm teljes felszabadítása céljából 15 percig állni hagyjuk. Ezután 2 ml 7 n NaOH-val lúgosítunk, de a brómvesztés elkerülése érdekében a lúgot a brómozó lombikba. Az oxidáció lezajlásáért újabb 15 percig állni hagyjuk az oldatot majd ismét 2 ml 4 n HCl-el megsavanyítjuk és 0,1 n arzénessavval megcitráljuk. A végpont jelzésére kb. 0,1 n $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ (3 csepp) és 2 %-os keményítő oldat (2 csepp) szolgál, az arzénessav feleslege a $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ -t jóddá redukálja, amit a keményítő kék színe jelez.

A titrálásnál felhasznált 0,1 n arzénessav oldat ml-einek számát kivonva az oxidációhoz feleslegben adagolt 0,1 n KBrO_3 oldat ml-einek számából, kapjuk az oxidációhoz elfogyott 0,1 n KBrO_3 oldat ml-einek számát.

1 ml 0,1 n KBrO_3 megfelel 0,5677 mg ammóniának.

1. táblázat

Nitrogén meghatározás különböző módszerekkel ammónium sókban

(1) Ammónium só		(2) Arzenometriás mérés				(3) Jodometriás mérés		
		(4) 0,1 n KBrO_3	(5) Bróm felesleg visszatitrálására fogyott 0,1 n As_2O_3	(6) Az oxidációhoz fogyott 0,1 n KBrO_3	(7) Talált nitrogén	(8) Bróm felesleg visszatitrálására fogyott 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	(9) Az oxidáció- hoz fogyott 0,1 n KBrO_3	(10) Talált nitrogén
		oldat ml	oldat ml	mg	mg	oldat ml	mg	mg
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1	10	6,99	3,01	1,72	6,99	3,01	1,72
			6,93	3,07		6,97	3,03	
			6,98	3,02		6,95	3,05	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2	10	3,72	6,28	3,56	4,02	5,98	3,42
			3,73	6,27		3,98	6,02	
			3,72	6,28		3,93	6,07	
NH_4Cl	1	10	3,73	6,27	1,80	4,00	6,00	1,73
			6,86	3,14		6,93	3,07	
			6,80	3,20		6,94	3,06	
NH_4Cl	2	10	6,80	3,20	3,34	6,95	3,05	3,32
			4,17	5,83		4,14	5,86	
			4,08	5,92				
NH_4Cl	1	5	4,03	5,97	1,83	4,13	5,87	1,82
			1,76	3,24		1,75	3,25	
			1,76	3,24		1,81	3,19	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1	5	1,96	3,04	1,74	2,00	3,00	1,73
			1,93	3,07				
			1,90	3,10				
NH_4Cl	5	20	5,06	14,94	8,47	1,90	3,10	8,28
			5,11	14,89		5,25	14,75	
			5,06	14,94		5,23	14,77	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,5	5	5,20	14,80	0,88	5,20	14,80	0,93
			3,44	1,56		3,30	1,70	
			3,43	1,57		3,34	1,66	
			3,47	1,53		3,35	1,65	
						3,35	1,65	

A Kjeldahl roncisolatok NH_3 tartalmának meghatározásánál a desztilláció elkerülhető. Ilyenkor a roncisolatot felhígítjuk, $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ oldatot adunk hozzá, majd az elegyet átlúgosítjuk. A továbbiakban a fent ismertetett módon járunk el. A kapott értékek igen jól egyeznek a Kolthoff-Kószegi-féle jodometriás mérések értékeivel, s valamivel magasabbak — de az elméletileg számított értékekhez közelebb állanak — mint a Kjeldahl-féle eljárással kapott értékek.

A módszer további kidolgozása szélesebb koncentráció tartományra folyamatban van, s mint a 2. táblázatból látható, mind a mezőgazdasági, mind élelmiszeripari téren alkalmazást nyerhet.

2. táblázat

Nitrogén meghatározás különböző módszerekkel pétisóban és trágyaronsolatban

(1) Amóniumsót tartalmazó oldat	(2) Arzenometriás mérés					(3) Jodometriás mérés				(9) Elterés	(10) Kjeldahl szerint desztillálva
	(4) 0,1 n KBrO ₃	(5) Brómfelesleg visszatitrálására fogyott 0,1 n As ₂ O ₃	(6) Az oxidáció- hoz fogyott 0,1 n KBrO ₃	(7) Talált nitrogén	(8) Brómfelesleg visszatitrálására fogyott 0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃	(6) Az oxidáció- hoz fogyott 0,1 n KBrO ₃	(7) Talált nitrogén				
ml	oldat m			mg	oldat ml		mg	%	mg		
Pétisó											
17,7 g/l	1	10	6,00	4,00	2,27	5,95	4,05	2,30	1,31	2,21	
17,7 g/l	2	10	2,29	7,71	4,37	2,23	7,77	4,41	0,90	4,08	
17,7 g/l	1	5	0,75	4,25	2,41	0,80	4,20	2,38	1,24	—	
17,7 g/l	1,5	10	3,97	6,03	3,42	4,04	6,96	3,38	1,16	3,23	
1,8 g/l	1	10	9,34	0,66	0,37	9,30	0,70	0,42	11,90	0,34	
1,8 g/l	2	5	3,47	1,53	0,86	9,20	0,80	0,85	1,10	—	
						3,50	1,50				
Trágya- roncsolat											
80,0 mg/10 ml	10	10	9,18	0,80	0,45	9,30	0,78	0,44	2,22	—	
80,0 mg/10 ml	20	10	8,38	1,62	0,82	8,46	1,54	0,87	5,74	—	

Összefoglalás

KBrO₃ + KBr oldatból előállított ismert mennyiségű NaOBr-tal oxidáljuk a meghatározandó ammóniát, majd az oxidálószer feleslegét — sósavas közegben — As₂O₃-dal mérjük vissza JO₃⁻, JBr, (JCl) és keményítő együttes indikálása mellett. A módszert jó eredménnyel használtuk Kjeldahl ronsolatok NH₃ tartalmának meghatározására is.

Érkezett: 1955. július 5.

Irodalom

- [1] Kolthoff, J. M. & Laur, A.: Z. Anal. Chem. **73**, 177, 1928.
- [2] Kőszegi, D. & Salgó, É.: Magyar Kémiai Folyóirat. **60**, 301, 1954.
- [3] Schönbein, C. F.: J. Pr. Ch. **84**, 387, 1861.
- [4] Spitzer, L.: Chemiker Ztg. **57**, 224, 1933.
- [5] Szekeres, L. & Beéné Szabó, S.: Kézirat.

АРСЕНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Л. Секереш и А. Келлер

Кафедра общей химии Аграрного Университета, Будапешт (Венгрия)

Резюме

При помощи известных количеств NaOBr, полученных из раствора KBrO₃+KB окисляем алюминий, избыток окислителя в солянокислой среде определяем As₂O₃ при совместной индикации JO₃⁻, JB₂ (JCl) и крахмала. Метод даёт хороший результат при определении содержания NH₃ при сжигании по Кельдалю.

Таблица 1. Определение азота различными методами в аммонийных солях. (1) Соль аммония. (2) Арсенометрическое определение. (3) Иодометрическое определение. (4) Раствор 0,1 н KBrO_3 . (5) Количество раствора 0,1 н As_2O_3 израсходованного для обратного титрования избытка брома. (6) Количество раствора 0,1 н KBrO_3 израсходованного на окисление. (7) Найденный азот в мг (8) Количество раствора 0,1 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ израсходованного для обратного титрования избытка брома.

Таблица 2. Определение азота различными методами в соли Пети и в навозе. (1) - (8) то-же, то и в таблице 1. (9) % отклонения. (10) Методом Кельдаля в мг.

Dosage arsénométrique de l'ammoniaque

L. SZEKERES et M^{lle} A. KELLNER

Université de la Science Agronomique, Institut de Chimie Générale Budapest (Hongrie)

Résumé

Pour l'oxydation de l'ammoniaque on ajoute en excès à la solution un volume connu de NaOBr titré, produit par une solution de $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$. On détermine ensuite l'excès de NaOBr par une solution titrée d' As_2O_3 -acidifié par HCl — en se servant de JO_3 , JBr , JCl et de l'amidon comme indicateurs. La méthode était appliquée avec bon effet pour le dosage de l'ammonique dans les produits de l'attaque par le procédé de Kjeldahl.

Tableau 1. Dosage de l'azote par des méthodes différentes dans des sels d'ammonium. (1) Sel d'ammonium. (2) Dosage arsénométrique. (3) Dosage iodométrique. (4) Solution 0,1 n de KBrO_3 . (5) Solution de 0,1 n As_2O_3 employée pour le retitrage de l'excès de brome. (6) Solution 0,1 n de KBrO_3 employée pour l'oxydation. (7) L'azote trouvé, mg. (8) Solution de 0,1 n de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ employée pour le retitrage de l'excès de brome.

Tableau 2. Dosage de l'azote dans du sel de Pét et des fumiers. (1 à 8) voir Tabl. 1. (9) Différence %. (10) Distillé selon Kjeldahl mg.